

Removing heavy metals from aq. soln.s esp. waste water - by pptn. to microcrystals used as seed crystals for gypsum casing giving easily filtered ppte.

Patent Assignee: BRAUN R

Inventors: BRAUN R; RAFFLENBEU R

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 4009589	A	19911002	DE 4009589	A	19900326	199141	B

Priority Applications (Number Kind Date): DE 4009589 A (19900326)

Abstract:

DE 4009589 A

In removal of heavy metals from aq. solns., esp. waste waters, by co-pptn., the micro-crystallites are used as seed crystals for a gypsum casing, and the ppte. is converted in this way into a filterable form.

Encapsulation is at pH 1.5-9, using a ratio by wt. of heavy metal crystallisate:gypsum of 1:2.5-6. The precipitant is a cpd. which forms very insol. salts with the heavy metals, e.g., xanthates or phthalic acid derivs.. The ppte. is formed in a crystalliser, pref. a simple stirred vessel, and the size of the gypsum crystallisate is controlled by the crystallisation period.

USE/ADVANTAGE - The waste water is esp. from printing. The metal is esp. Cu, but Pb and Hg can also be sepd.. There is less need for appts., since units such as mixer and settling vessels can be omitted. (3pp Dwg.No.0/1)

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8792467

BEST AVAILABLE COPY



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 40 09 589 A 1

(51) Int. Cl. 5:
C 02 F 1/62

DE 40 09 589 A 1

(21) Aktenzeichen: P 40 09 589.4
(22) Anmeldetag: 26. 3. 90
(23) Offenlegungstag: 2. 10. 91

(71) Anmelder:
Braun, Rainer, Dipl.-Ing., 6382 Friedrichsdorf, DE;
Rafflenbeul, Rolf, Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(54) Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwasser

(57) Es handelt sich um ein Verfahren zum Abscheiden von Schwermetallen aus Abwasser, insbesondere aus Druckereiabwasser, mittels Gipsumhüllungen. Üblicherweise liegen Schwermetalle in Farben als gelöste Ionen vor und gelangen somit selbst bei einer Ausflockung der Farbbestandteile und Abtrennung der geflockten Partikel ungehindert in das Filtrat und somit in das Abwasser.

Bei der nachstehend beschriebenen Erfindung werden jedoch die Schwermetallionen mit Xanthogenaten zunächst als Schwermetallxanthogenate in Form von Mikrokristallen gefällt. Diese werden anschließend durch Säuerung mit Schwefelsäure und Zusatz von löslichen Calciumverbindungen durch Co-Kristallisation zu größeren Kristallen, die filterbar sind, aufgebaut.

Die geflockten Farbstoffreste sowie die Schwermetallkristalle können abfiltriert und als Sondermüll entsorgt werden. Das klare Filtrat ist für die Einleitung in kommunale Kläranlagen geeignet.

DE 40 09 589 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden von Schwermetallen aus Abwasser, insbes. Druckereiabwasser mittels Gipsumhüllungen. Bei den Schwermetallen handelt es sich vor allem um Kupfer, andere austastbare Schwermetalle wie Blei oder Quecksilber sind ebenfalls abscheidbar.

Es ist bekannt, daß sich Stärkexanthogenat zur Abscheidung von Schwermetallspuren aus Abwässern benutzen läßt (Industrial Research 16 (1974) No. 8, Seite 33). Der dabei entstehende Niederschlag ist feinkristallin oder kolloidal und erfordert einen ganz erheblichen Aufwand beim Aufarbeiten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Schwermetallabscheidung so durchzuführen, daß der Niederschlag unter technisch möglichen und praktisch realisierbaren Verfahren filtriert und nachfolgend weiter behandelt werden kann. Erfindungsgemäß geschieht dies beim eingangs genannten Verfahren dadurch, daß man Schwermetallxanthogenate als Mikrokristalle fällt und diese unmittelbar folgend durch Nachkristallisierungsvorgänge mit Gips vergrößert und in einen filtrierbaren Komplex überführt. Bei der Kopräzipitation bilden die Schwermetallxanthogenate Kristallkeime, die von einer Gipshülle umschlossen werden. Hierdurch entstehen genügend große Kristalle, die ohne weitere Hilfsmittel einen ausreichend filtrierbaren Niederschlag bilden. Dieser kann nachfolgend entwässert oder getrocknet werden. Das Xanthogenat gibt man dem Abwasser in gelöster Form, z. B. als Alkalixanthogenat oder als Dixanthogenester oder als Athyldixanthogen zu. Um nachfolgend Gips fällen zu können, sorgt man im Abwasser für eine ausreichende Sulfat-Ionenkonzentration und bewirkt nachfolgend durch Zugabe von Schwefelsäure oder sulfathaltigen Salzen, daß Gips in ausreichenden Mengen um die Schwermetallxanthogenate angelagert wird. Vorzugsweise enthält der Niederschlag Schwermetallxanthogenate und Gips im Gewichtsverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 6.

Um ausreichend große Gipskristalle zu erhalten und die Xanthogenate in nicht flüchtiger Form zu bewahren, ist die Kristallisation bei einem pH-Wert von etwa 7—9 durchzuführen. Bei der Verwendung von Phthalatverbindungen kann in einem Bereich zwischen pH — 3 bis pH — 9 gearbeitet werden.

Der apparative Aufwand zum Durchführen der Umsetzung kann gering gehalten werden, da sich übliche Einrichtungen wie Mischer, Absetzbehälter und Filter verwenden lassen. Die Ausbildung des Niederschlags kann man z. B. auch in einem an sich bekannten Kristallisator durchführen, wobei man die Schwermetallxanthogenate in statu nascendi als Kristallwachstumskeime für die unmittelbar folgende Gipsfällung benutzt.

Der Kristallisator kann wegen der chemisch ausgelösten Kristallisation als offenes Gefäß betrieben werden. Die Kristallgrößen werden durch den Umlauf und die Verweilezeit, sowie durch die Proportionierung der Reaktionskomponenten, insbesondere durch die chemischen Gleichgewichtskräfte bestimmt.

Hierdurch sind preiswerte Apparate einsetzbar.

Dem Kristallisator schaltet man zweckmäßigerweise einen Ruhetank und einen Filter nach.

Beispiel

In einer Druckerei fallen täglich etwa 4 m(3) eines Waschwassers an, das ca. 10 mg/l Kupfer in gelöster Form enthält.

Zur Fällung weiterer vorhandener organischer Farbverbindungen wird zunächst ein pH-Wert 1,5 über Schwefelsäurezugabe hergestellt. Das Kupfer als abzuscheidendes Schwermetall ist weiterhin gelöst. Die irreversibel gefällten organischen Bestandteile verbleiben nun bei der nachfolgenden Neutralisation mit Natronlauge bis pH 7 als inertes Material im Reaktionstank, bzw. im Kristallisator. Beim Abwasser werden nun rd. 120 g Xanthogenat pro m(3) Abwasser zugegeben. Danach wird 10 Min.mäßig gerührt. Nun erfolgt eine Zugabe von 800 g Calciumhydroxyd/pro m(3) Abwasser als wäßrige Suspension. Es wird weiterhin gleichmäßig und gleichzeitig gerührt. Die ausreichende Abkapslung ist nach ca. 20 Min. abgeschlossen. Erfolgt eine zu heftige Fällung, so kann durch weitere Zugabe von Zitronensäure, bzw. von Calciumcitrat, die Fällungsreaktion hinsichtlich Gipsbildung gepuffert werden.

Das entstandene Gemisch wird zunächst in einen Absetztank geleitet und nach ca. 2 Std. Standzeit abfiltriert. Hierbei bilden die vorhandenen mitabgeschiedenen org. Bestandteile, wie o. e., den überwiegenden Anteil des Filterkuchens. Sie sind jedoch für das Verfahren nicht notwendig, sondern erleichtern nur den technischen Ablauf der Filtration.

Das ablaufende Wasser enthält nun einen Kupferanteil mit < 0,3 mg/l Abwasser, so daß die Abgabe in ein öffentliches Kanalnetz nach den heute gültigen Richtlinien gestattet wird. Das in geringem Überschuß im Filtrat verbliebene Fällungsmittel, z. B. Natronxanthogenat, ist biologisch gut abbaubar und stellt ebenso wie die in dem gewählten Beispiel vorhandenen sonstigen Begleitstoffe des Filtrats, z. B. Alkohole) keine Gefährdung der Biozönose in einer Kläranlage, bzw. einem der Kläranlage nachgeschalteten Vorfluter dar.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen, insbes. Abwässern, mittels Kopräzipitation, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mikrokristalle als Impfkristalle für eine Gipsumhüllung nutzt und den Niederschlag so in eine filtrierfähige Form überführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einkapselung bei einem pH-Wert von etwa 1,5—9 erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Niederschlag Schwermetallkristallitat und Gips im Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 2,5 bis 1 : 6 enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, daß zur Fällung der Schwermetalle Salzbildner mit Eigenschaften eingesetzt werden können, die in Verbindung mit dem Schwermetall extreme Schwerlöslichkeit ausweisen (z. B. Xanthogenate, Phthalsäurerivate).
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausbildung des Niederschlags in einem Kristallisator durchführt und die notwendige Größe des Gipskristallitates über die Kristallisationsumlaufzeit steuert.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden Ansprüche, daß als Kristallisator einfache Rührkessel verwandelbar sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

BEST AVAILABLE COPY

LEGENDE	
1	Abwasser Ablauge
2	Ca(OH) ₂ - Vorlage
3	Säurevorlage H ₂ SO ₄
4	Vorlage Fällmittel (Xanthogenat)
5	Kristallisator
6	Absetzflank
7	Filter

